

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl<sup>7</sup>

C03C 10/02

G02B 1/02

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99123634.3

[43]公开日 2000年5月31日

[11]公开号 CN 1254688A

[22]申请日 1999.10.27 [21]申请号 99123634.3

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

[30]优先权

代理人 白益华

[32]1998.10.27 [33]US [31]60/105,852

[71]申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 L·R·平克尼

权利要求书2页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 低膨胀的玻璃-陶瓷

[57]摘要

一种透明的玻璃-陶瓷，以氧化物的重量百分数计，其组成为：60—75SiO<sub>2</sub>、8—20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2—10ZnO、1—6MgO、1—10TiO<sub>2</sub>、0—6ZrO<sub>2</sub>、0—3BaO、总量大于或等于约5.5的ZnO+MgO、总量大于约4的TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>。该玻璃-陶瓷的热膨胀系数为22—32×10<sup>-7</sup>/℃，应变点超过850℃。

ISSN 1008-4274

99·11·01

## 权 利 要 求 书

1. 一种透明的玻璃-陶瓷，它含有尖晶石固溶体作为主要结晶相，在 25-300 °C 的温度范围内它的热线胀系数 CTE 为  $22-32 \times 10^{-7}/\text{°C}$ ，以氧化物的重量百分数计，该玻璃-陶瓷具有以下组成： 60-75 SiO<sub>2</sub>、 8-20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 2-10 ZnO、 1-6 MgO、 1-10 TiO<sub>2</sub>、 0-6 ZrO<sub>2</sub>、 0-3 BaO、 总量大于或等于约 5.5 的 ZnO+MgO、 以及总量大于或等于约 4 的 TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷，其应变点约大于 850 °C。

3. 如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷，其 CTE 为  $25-30 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 。

4. 如权利要求 3 所述的玻璃-陶瓷，其应变点约大于 875 °C。

5. 如权利要求 3 所述的玻璃-陶瓷，其应变点约大于 900 °C。

6. 如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷，其中 ZnO+MgO 的总量小于约 10 重量 %。

7. 如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷，它还包含至少一种任选的选自过渡金属氧化物、 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、 Rb<sub>2</sub>O、 WO<sub>3</sub>、 CaO、 SrO、 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、 AlF<sub>3</sub>、 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 CeO<sub>2</sub>、 硫酸盐和卤化物的组分，其总含量不超过 5 重量 %。

8. 如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷，它包含选自 Li<sub>2</sub>O、 Na<sub>2</sub>O、 CaO、 SrO 和 K<sub>2</sub>O 中的一种或多种组分，这些组分的总含量小于 3 重量 %。

9. 一种光学装置，其特征在于包括一个具有如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷组成的基片。

10. 一种平板显示装置，其特征在于包括一个具有如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷组成的基片。

11. 一种液晶显示装置，其特征在于包括一个具有如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷组成的基片。

12. 如权利要求 1 所述的玻璃-陶瓷，它以重量百分数计的组成是： 65-75 SiO<sub>2</sub>、 10-15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 3-7ZnO、 2-5MgO、 4-8 TiO<sub>2</sub>、 0-4 ZrO<sub>2</sub>、 0-2 BaO、 总量大于或等于约 6 的 ZnO+MgO、 总量大于或等于约 4 的 TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>。

13. 如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷，其应变点约大于 850 °C。

14. 如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷，其 CTE 为  $25-30 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 。

15. 如权利要求 14 所述的玻璃-陶瓷，其应变点约大于 875 °C。

16. 如权利要求 14 所述的玻璃-陶瓷，其应变点约大于 900 °C。

17. 如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷，其中 ZnO+MgO 的总量约小于 10 重量 %。

09.11.01

18. 如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷，它还包含至少一种任选的选自过渡金属氧化物、  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、  $\text{Rb}_2\text{O}$ 、  $\text{WO}_3$ 、  $\text{CaO}$ 、  $\text{SrO}$ 、  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、  $\text{AlF}_3$ 、  $\text{CeO}_2$ 、 硫酸盐和卤化物的组分，其总含量不超过 5 重量 %.
19. 如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷，它还包含至少一种任选的选自  $\text{Cs}_2\text{O}$ 、  
5  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、  $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、  $\text{PbO}$  或  $\text{La}_2\text{O}_3$  的组分，其总含量不超过 8 重量 %.
20. 如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷，它包含选自  $\text{Li}_2\text{O}$ 、  $\text{Na}_2\text{O}$ 、  $\text{CaO}$ 、  $\text{SrO}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  中的一种或多种组分，这些组分的总含量小于 3 重量 %.
21. 一种光学装置，其特征在于包括一个具有如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷组成的基片.
- 10 22. 一种平板显示装置，其特征在于包括一个具有如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷组成的基片.
23. 一种液晶显示装置，其特征在于包括一个具有如权利要求 12 所述的玻璃-陶瓷组成的基片.

## 说 明 书

## 低膨胀的玻璃-陶瓷

5 本发明涉及透明的低膨胀尖晶石基玻璃-陶瓷材料。

1997 年 3 月 31 日提交的题为“玻璃-陶瓷”的美国专利申请 09/030,863 (其公开的内容在此全部引为参考) 公开了可作为高温多晶硅薄膜的基片的材料。09/030,863 号申请公开的透明玻璃-陶瓷材料具有与多晶硅, 尤其是高温多晶硅相容的高应变点和高热膨胀系数。09/030,863 号申请公开的玻璃-陶瓷的热膨胀率 0 意在与硅的热膨胀率(C.T.E 为  $32-42 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )密切匹配。

需要提供具有高的应变点并且热膨胀特性在二氧化硅和硅之间的玻璃-陶瓷。在 25-1000 °C 的温度范围内热膨胀率低于约  $32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  并且应变点超过 850 °C 的玻璃-陶瓷能很好地用于各种用途。还需要提供具有低密度并兼有低热膨胀率和高应变点的玻璃-陶瓷。

5 本发明的一个方面涉及透明的玻璃-陶瓷, 它含有尖晶石作为主要的结晶相, 并任选地含有微量的氧化锆、Mg-透锂长石、 $\beta$ -石英固溶体或钛酸盐, 以氧化物的重量百分数计, 所述玻璃-陶瓷包括下列组分: 60-75  $\text{SiO}_2$ 、8-20  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2-10  $\text{ZnO}$ 、1-6  $\text{MgO}$ 、1-10  $\text{TiO}_2$ 、0-6  $\text{ZrO}_2$ 、0-3  $\text{BaO}$ 、总量约大于或等于 5.5 的  $\text{ZnO}+\text{MgO}$ 、总量约大于 4 的  $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 。

0 术语“透明”是指在光谱的可见区(400-700nm), 1.1mm 厚的本发明玻璃-陶瓷片表现出大于 85 % 的透射率。对于某些用途, 这些片材最好还在近红外区具有一定的透射率, 例如在 350-400nm 的光谱区透射率大于 50 %。

与现有的玻璃-陶瓷材料相比, 本发明透明的尖晶石基玻璃-陶瓷具有许多优点。例如, 在 25-300 °C 的温度范围内这些玻璃-陶瓷的热膨胀系数约为  $22-32 \times 5 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 较好为  $25-30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 并且应变点超过 850 °C, 较好超过 875 °C, 最好超过 900 °C。在这些材料中尖晶石固溶体是主要的结晶相。

因此这些玻璃-陶瓷具有很高的热稳定性, 在 900 °C 的温度下能承受 24 小时和在 1000 °C 的温度下能承受 8 小时而不会扭曲、弯曲, 也不会失去透明度。在这些材料中主要的(通常是唯一的)结晶相是尖晶石固溶体( $\text{Zn}, \text{Mg}\text{Al}_2\text{O}_4$ ), 尽管还会含有微量的其它结晶相, 如氧化锆、Mg-透锂长石、 $\beta$ -石英固溶体或  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ , 但不会对透明度和性能产生不利影响。术语“主要结晶相”是指该结晶相占存在的全部结晶相至少约 75 体积%, 较好至少占 85 体积%, 最好至少占 95 体积%。

本发明玻璃-陶瓷还最好有至少约 20 重量 % 的结晶相分散在玻璃基质中.

本发明玻璃-陶瓷表现出优良的化学耐久性. 它们的密度还小于 2.70g/cc .

本文所述的前体玻璃可在 1575-1650 °C 的温度下熔制, 并可采用常规的成形方法(包括浇注、压制和轧制). 前体玻璃可以采用常规的熔制和成形技术(尤其是轧制), 使得这些材料适合制造大型片材. 它们与普通玻璃相比, 刚性和强度都较高(杨氏模量大于  $12 \times 10^6$ psi, 断裂模量 $>10 \times 10^3$ psi ), 所以比玻璃材料适合于制造更薄的片材.

本发明低膨胀率耐高温玻璃-陶瓷可用于从使用高温薄膜(如活性基质液晶显示器(AMLCD's))的基片直至光学仪器的元件(如光波导)的各种用途. 它们特别适合作为基片用于 AMLCD 用途, 因为外围驱动电路可直接置于该基片上, 这既降低成本又节约空间. 这些玻璃应变点高, 所以能够在高于 850 °C 的温度下进行制作. 另外, 发现本发明材料适用于各种用途, 包括但不限于在各种电气、电子和光电子装置(如平板显示器、太阳能电池、光掩模和光磁盘)中作为基片.

尽管要求这些玻璃比高膨胀率低二氧化硅含量的玻璃具有更高的熔化温度, 但是它们仍保持较为平缓的粘度曲线, 并具有相似的或更高的 1000 直至大于 5000 泊的液态粘度. 该玻璃-陶瓷的应变点比 850 °C 高很多, 对于要求较低热膨胀率的用途很适用. 这些较高二氧化硅含量的材料密度也较低, 这对于许多用途是有利的.

本发明涉及透明的尖晶石基玻璃-陶瓷, 它的热膨胀系数约为  $22-32 \times 10^{-7}/$  °C, 应变点超过约 850 °C. 在这些材料中主要的并且通常是唯一的结晶相是尖晶石固溶体(Zn, Mg)(Al, Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

玻璃-陶瓷的结构是在残留玻璃基质中分散着许多无规取向的晶体, 是通过控制前体玻璃体中的内部成核和结晶过程制得的. 因此, 将所需组成的形成玻璃的配料进行熔化, 然后在熔体冷却的同时用常规的玻璃成形技术将其成形为预定形状的玻璃. 本文所述的用于本发明含尖晶石晶体的玻璃-陶瓷的前体玻璃的配料容易熔化, 而形成的熔体能够成形为各种几何形状的制品. 前体玻璃和随后形成的玻璃-陶瓷包括或主要由下列组分(以总量百分数表示)所组成:

SiO <sub>2</sub>	60-75	ZrO <sub>2</sub>	0-6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-20	BaO	0-3
ZnO	2-10	(ZnO+MgO)	$\geq 5.5\%$
MgO	1-6	(TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub> )	$\geq 4\%$
TiO <sub>2</sub>	1-10		

如有必要，可向本文所述的玻璃组合物中加入澄清剂，如  $\text{As}_2\text{O}_5$  或  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。另外，如有必要，可加入高达 5 % 的其它氧化物或氟化物，如  $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$  和/或高达 8 % 的  $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$  或  $\text{La}_2\text{O}_3$ 。 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{SrO}$  的加入量较好限制在不超过 3 %，最好为零。要求本发明玻璃-陶瓷不含游离的碱离子。

如果  $\text{SiO}_2$  的含量低于 60 %，尖晶石与残留玻璃的比例上升，导致热膨胀系数增加。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  是尖晶石( $\text{Zn}, \text{Mg}\text{Al}_2\text{O}_4$ (1 摩尔( $\text{ZnO}, \text{MgO}$ )与 1 摩尔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结合)的必不可少的组分。因此，如果  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小于 8 %，形成的尖晶石太少，热膨胀系数会太低。如果  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超过 20 %，液相温度(liquidus temperature)上升，结果玻璃难以进行熔制。

$\text{MgO}$  和  $\text{ZnO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一样均是尖晶石晶体的主要组分。因此，这两者中的一种或者两者必须存在于玻璃-陶瓷组合物中。 $\text{ZnO}$  对微细尖晶石晶体的形成有很大促进作用，并有助于减少不合需求的相结晶出来。对于理想的性能来说  $\text{ZnO}$  至少需要 2 %。 $\text{ZnO}$  最好应小于 10 重量%，以免熔化温度太高而使玻璃难以熔制。尽管可以制造全镁尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )的玻璃-陶瓷，但是  $\text{MgO}$  会促进非尖晶石相(如 Mg-透锂长石、 $\beta$ -石英和  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ )生长，这些非尖晶石相会使透明度下降。因此要求  $\text{MgO}$  最多为 6 %。

( $\text{ZnO}+\text{MgO}$ )之和最好至少为 5.5 重量%，以确保尖晶石相充分结晶出来从而获得所需的性能。 $(\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2)$  较好至少为 4 %，为的是优化成核过程和透明度。氧化钛在这些玻璃中既是极为有效的成核剂，同时又是尖晶石晶体的主要组分。尽管单独的氧化钛、单独的氧化锆或这两种氧化物的混合物能对尖晶石相起成核作用，但是从实际的观点看，单独用氧化锆成核是不合需求的，因为氧化锆会使玻璃的液相温度明显上升，并形成很陡的粘度曲线，所以始终存在结石的危险。氧化锆也会增加玻璃-陶瓷的密度，对于许多用途来说这是不合适的。另外，在含大量氧化镁的玻璃中，在使尖晶石成核方面氧化锆要劣于氧化钛。如果不能很好地对尖晶石成核，在该组成范围内含氧化镁的玻璃会产生 $\beta$ -石英固溶体和 Mg-透锂长石，而不产生尖晶石或者只产生少量尖晶石，导致不合需求的晶体生长，结果造成玻璃-陶瓷模糊或不透明，并且在很严酷的条件下会开裂。组合物中氧化镁的含量越高，所需的氧化钛的用量就越高，以便有效地为尖晶石相成核。尽管在无镁的尖晶石组合物中 5 % 的  $\text{TiO}_2$  是足够的，但是在  $\text{MgO}$  含量约大于 2 重量% 的组合物中，若不存在  $\text{ZrO}_2$  就要求  $\text{TiO}_2$  一般至少约 7.5%。

玻璃-陶瓷的应变点温度通常明显高于其前体玻璃的应变点温度，因为结晶

相要消耗玻璃中不少的助熔剂，使残留玻璃（在玻璃-陶瓷中测得其应变点的实际“玻璃”）中的助熔剂比前体玻璃中的助熔剂少，因此该残留玻璃较“硬”。制造本文所述的玻璃-陶瓷，就是要使其中的残留玻璃含有大量的二氧化硅，并且理论上其结构与二氧化硅非常相似，从而使应变点超过 850 °C，较好超过 875 °C，最好超过 900 °C。

较好的是，前体玻璃因而最终玻璃-陶瓷中含有或主要由下列组分组成，它们按氧化物重量百分数计约为：

$\text{SiO}_2$	60-75	$\text{ZrO}_2$	0-6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8-20	$\text{BaO}$	0-3
$\text{ZnO}$	2-10	$(\text{ZnO}+\text{MgO})$	≥5.5%
$\text{MgO}$	1-6	$(\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2)$	>4%
$\text{TiO}_2$	1-10		

最好的是，前体玻璃因而最终玻璃-陶瓷中含有或主要由下列组分组成，它们按氧化物重量百分数计约为：

$\text{SiO}_2$	65-75	$\text{ZrO}_2$	0-4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10-15	$\text{BaO}$	0-2
$\text{ZnO}$	3-7	$(\text{ZnO}+\text{MgO})$	≥6%
$\text{MgO}$	2-5	$(\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2)$	≥4%
$\text{TiO}_2$	4-8		

STEM 显微照片表明，本发明较好的透明玻璃-陶瓷中的尖晶石晶体的直径约为 75-200 Å (7.5-20nm)。部分由于这些材料中的晶体尺寸是超细的，它在玻璃状态时可以被抛光成在 2 微米 × 2 微米的表面积区域内表面粗糙度( $R_a$ )小于 10 Å，而在陶瓷化成玻璃-陶瓷以后仍能保持这个表面粗糙程度。

本发明材料可以用常规的玻璃熔制和成形方法（尤其是轧制）进行制造，因此能制造薄膜多晶硅太阳能电池或平板显示器基片所需的大型片材。另外，与玻璃或熔凝二氧化硅相比，其较高的刚性和强度使得由其制造的薄基片能用于例如活性基质液晶显示器和其它平板显示器的基片。

可使用常规的两步热处理来进行成核和随后的晶体生长，制备上述透明的玻璃-陶瓷。但也可以用一步热处理法。在一步或两步热处理法中，用于晶体生长的温度上限最好是 875-1050 °C。

通过下列一些实施例进一步说明本发明，这些实施例仅用于说明而非对要求保护的发明进行任何限定。表 1 列出了一系列以氧化物重量份计的玻璃组合物，

说明本发明的组成参数。由于各组分的总量非常接近 100，对于实际使用来说可以将所给出的数据视为重量百分数。实际的配料各组分可是任何物质（氧化物或其它化合物），当其与其它配料组分熔制在一起时会转变成所需的氧化物，各氧化物互相呈适当的比例。

5 使用标准的实验室步骤制得表 1 所述的玻璃-陶瓷。将玻璃配料球磨，然后在 1600-1650 °C 的铂坩埚中熔制 4-16 小时，在钢板上浇注成 5'' × 6'' × 0.5'' 的小片。将玻璃小片在 725-750 °C 退火 1 小时，随后冷却过夜。从玻璃小片上切出试样，然后如表 1(H.T.) 所列采用一步或多步热处理步骤将其陶瓷化。本发明玻璃可在 775-800 °C 成核 1-2 小时，随后在 950-1050 °C 结晶 2-4 小时。使用标准的粉末 X-  
0 射线衍射技术测定玻璃-陶瓷中存在的结晶相。在这里所述的所有实施例中，唯一存在的结晶相是尖晶石固溶体(s.s.)。

这些玻璃-陶瓷的组成范围为(重量 %): 60-75 SiO<sub>2</sub>、8-20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2-10 ZnO、1-6 MgO、1-10 TiO<sub>2</sub> 和 0-6 ZrO<sub>2</sub>。加入改性剂(<3%，如 BaO 或 Cs<sub>2</sub>O)有助于改善玻璃的稳定性。(ZnO+MgO)之和应至少为 5.5%，确保尖晶石相结晶出来；(TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>)之和应至少为 4%，使成核和透明度优化。As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>是目前适用的澄清剂。  
5

0 将玻璃配料球磨，在 1600-1650 °C 的铂坩埚中熔制 4-16 小时，然后在钢板上浇注成玻璃小片。将玻璃小片在 725-750 °C 下退火 1 小时，随后冷却过夜。从玻璃小片上切出试样，采用表 1 所列的一步或多步热处理将其陶瓷化。这些玻璃通常在 775-800 °C 成核 1-2 小时，然后在 950-1050 °C 结晶 2-4 小时。使用标准 X-射线衍射技术测定玻璃-陶瓷中的结晶相。使用标准方法对玻璃试样测定 25° - 300 °C 的热膨胀系数。

为了估计这些材料的上限使用温度，使用玻板弯曲粘度法测定玻璃-陶瓷试样的应变点。玻璃（在这种情况下为玻璃-陶瓷）的应变点是经过若干小时后内部  
5 应力明显下降的温度，它的相应定义是玻璃的粘度为 10<sup>14.5</sup> 泊的温度。确定材料最大使用温度的一种常用的方法，是将该温度定为比应变点低 50 °C 的温度。

0 表 1 列出了代表性的玻璃-陶瓷组合物的重量百分组成。在这里所述的所有实施例中，唯一存在的结晶相是尖晶石固溶体(s.s.)。表 1 还列出了采用玻璃领域中常规方法测得的本发明玻璃-陶瓷的几个化学和物理性能的数据。用玻板弯曲粘度装置测定应变点和退火点（用 °C 表示）。使用膨胀计测定 25-300 °C 温度范围的热线胀系数(C.T.E)，密度以 g/cm<sup>3</sup> 表示。

表 1 中还列出了前体玻璃的液相温度和各一定粘度的温度数据，包括液相温

99·11·01

表 1(续)

重量 %	8	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	72.4	71.3	70.2	71.6	72.4	73.2	71.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.9	13.0	12.8	12.7	11.9	13.0	12.7
ZnO	4.4	3.2	5.8	4.4	4.4	4.4	4.3
MgO	2.2	3.2	1.8	2.1	2.2	2.2	2.1
BaO	1.2	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	1.0	-	-
Cs <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	2.2
TiO <sub>2</sub>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0
ZrO <sub>2</sub>	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
H.T.	800/1 1000/2						
CTE( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	25.2	27.3	26.7	25.2	26.3	24.7	25.3
应变点(℃)	909	908	916	938	878	929	910
退火点(℃)	991	988	997	1014		1006	993
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.54	2.54	2.57	2.54	2.53	2.52	2.54
密度: 玻璃	2.50	2.50	2.53	2.50		2.47	2.49
液相温度(℃)	1485	1480	1475	1480		1490	1440
在各粘度时的温度				6500			15500
在 10 <sup>3</sup> 泊时的温度(℃)							
在 10 <sup>4</sup> 泊时的温度(℃)					1449		1470
在 10 <sup>5</sup> 泊时的温度(℃)					1316		1327
在 10 <sup>6</sup> 泊时的温度(℃)					1222		1217

度、液相粘度和玻璃粘度为 $10^3$ 泊、 $10^4$ 泊、 $10^5$ 泊、 $10^6$ 泊时的温度。该粘度信息值得参考的原因，是因为在本发明较好的实施方案中，要选择玻璃-陶瓷的组成使得形成的玻璃材料具有较大的制作温度范围，这意味着玻璃的粘度曲线是比较平缓的（即粘度随温度的变化是逐步的）。

5 玻璃-陶瓷的应变点温度通常明显高于其前体玻璃的应变点温度，因为结晶相要消耗玻璃中不少的助熔剂，使残留玻璃（在玻璃-陶瓷中测得其应变点的实际“玻璃”）中的助熔剂比前体玻璃中的助熔剂少，因此该残留玻璃较“硬”。制造本文所述的玻璃-陶瓷，就是要使其中的残留玻璃含有大量的二氧化硅(>80%)，从而使应变点超过900℃。

10 前体玻璃能够采用常规的熔制和成形技术(尤其是轧制)进行制造使得这些材料适合于制造大型片材。它们与玻璃相比，刚性和强度都较高（弹性模量大于 $12 \times 10^6$ psi，断裂模量 $>11 \times 10^3$ psi）所以比玻璃材料适合制造更薄的片材。

15 较好的组合物兼有密度低、应变点高和玻璃制作性能良好的优点。表1中那些较好实施例包括实施例4(C.T.E.= $30 \times 10^{-7}/\text{C}$ )、实施例6(C.T.E.= $28 \times 10^{-7}/\text{C}$ )、实施例9(C.T.E.= $27 \times 10^{-7}/\text{C}$ )和实施例11(C.T.E.= $25 \times 10^{-7}/\text{C}$ )

这些耐高温玻璃-陶瓷适用于活性基质液晶显示器和薄膜太阳能电池的基片直至光学仪器部件的各种用途。

20 尽管出于说明的目的对本发明进行了详细描述，但是应理解，这种详细描述仅是作为说明，在不偏离本发明所附权利要求书的精神和范围的情况下，本领域的普通技术人员不难进行各种变化。

表 1

重量 %	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	64.8	63.4	66.3	67.0	65.8	68.7	70.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.8	17.3	15.5	15.7	15.4	14.1	12.9
ZnO	7.5	6.4	5.8	3.9	7.0	5.2	4.8
MgO	2.1	3.2	2.8	3.9	2.2	2.6	2.4
BaO	1.7	1.7	1.6	1.6	1.6	1.4	1.3
TiO <sub>2</sub>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ZrO <sub>2</sub>	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
H.T.	800/1 1000/2						
CTE( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	31.3	32.7	30.2	30.4	30.9	28.3	27.3
应变点(℃)	910	903	924	898	907	902	908
退火点(℃)	988	982	1000				990
密度(g/cm <sup>3</sup> )			2.62	2.59	2.64	2.59	2.56
密度: 玻璃				2.55	2.59	2.54	2.52
弹性模量( $10^6$ psi)				12.8	12.9	12.6	
液相温度(℃)	1480	1450	1485	1485	1490	1490	1475
在各粘度时的温度				1800	1500	2500	
在 $10^3$ 泊时的温度(℃)				1530	1518	1572	
在 $10^4$ 泊时的温度(℃)				1363	1353	1395	
在 $10^5$ 泊时的温度(℃)				1242	1235	1270	
在 $10^6$ 泊时的温度(℃)				1149	1146	1176	